

(54) HEAT-RESISTANT MEMBER

- (11) 5-117589 (A) (43) 14.5.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-283280 (22) 29.10.1991
 (71) SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD (72) KENZO TAKEUCHI(1)
 (51) Int. Cl⁵. C09D183/16, C01B35/04, C09D185/04

PURPOSE: To obtain a heat-resistant member having high heat-resistance, corrosion resistance and peeling resistance by baking an organic acid metal salt on a substrate to form an amorphous thin film and applying and baking a coating material containing a polyborosiloxane resin, etc., and an inorganic filler on the amorphous film.

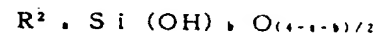
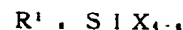
CONSTITUTION: An organic acid metal salt (e.g. aluminum octylate) is dissolved in a solvent and applied to a substrate (e.g. brass plate of 0.8mm thick) by a flow-coater, etc., and baked at 500°C to form an amorphous thin film on the substrate. A coating material produced by dissolving or dispersing one or more resins (e.g. polyborosiloxane resin, polycarbosilane resin, polysilastylene resin, polytitanocarbosilane resin and polysilazane resin) and an inorganic filler (e.g. alumina) in a solvent is applied to the amorphous film layer by spray-coating and baked at 400°C for 10min to form a heat-resistant coating film and obtain the objective heat-resistant member having remarkably improved corrosion-proofing performance of the substrate while keeping the excellent heat-resistance of the coating film and resistant to the peeling of the coating film from the substrate even by heating at a high temperature over a long time.

(54) INORGANIC COATING MATERIAL

- (11) 5-117590 (A) (43) 14.5.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-281749 (22) 28.10.1991
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD (72) KAZUYUKI HIRANO(2)
 (51) Int. Cl⁵. C09D183/16, C09D183/04

PURPOSE: To provide an inorganic coating material having excellent dispersibility and redispersibility and containing a solution produced by treating a hydrolyzable organosilane in a colloidal silica dispersion, a silanol-containing polyorganosiloxane, a catalyst, a specific inorganic pigment and fine silica particles.

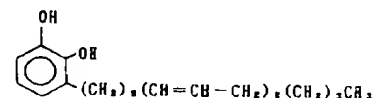
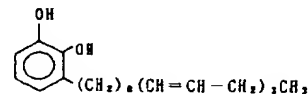
CONSTITUTION: The objective inorganic coating material is produced by compounding, as essential components, (A) a solution of a silica-dispersed oligomer of an organosilane obtained by hydrolyzing a hydrolyzable organosilane of formula I [R^1 is (substituted)1-8C univalent hydrocarbon group; X is hydrolyzable group; (n) is integer of 0-3] (e.g. methyl trimethoxysilane) in a colloidal silica dispersed in an organic solvent or in water, (B) a polyorganosiloxane containing silanol group in the molecule and expressed by formula II [R^2 is (substituted)1-8C univalent hydrocarbon group; $0.2 \leq a \leq 2$; $0.0001 \leq b \leq 3$; $a+b < 4$], (C) a catalyst (e.g. butyltin dilaurate) and (D) a pigment (e.g. titanium oxide) having a #potential of $\geq 30\text{eV}$ in a solvent to be used in the preparation of the dispersion.

**(54) COATING COMPOSITION**

- (11) 5-117591 (A) (43) 14.5.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-282704 (22) 29.10.1991
 (71) HONSYU KAGAKU KOGYO K.K. (72) TETSUO MIYAKOSHI(3)
 (51) Int. Cl⁵. C09D193/00, C09J193/00, C09D193/00, C09D103/00, C09D105/00

PURPOSE: To provide the subject composition containing a catechol derivative such as 3-(9'z, 12'z, 15'z-octadecatrienyl)catechol, a vegetable mucous substance and an oxidation enzyme, having properties comparable to those of natural Japanese lacquer and useful for coating material, adhesive, water-proofing material, etc.

CONSTITUTION: The objective coating composition useful for coating material, adhesive, rust-proofing agent, water-proofing agent, etc., and containing a catechol derivative which is an analog of urushiol can be produced by compounding (A) 100 pts.wt. of at least one kind of catechol derivative such as 3-(9'z, 12'z, 15'z-octadecatrienyl)catechol of formula I and 3(9'z, 12'z-octadecadienyl)catechol of formula II with (B) 2-20 pts.wt. of a vegetable mucous substance such as solubilized starchy substance, pectic substance, vegetable gum, bark glue, seed-originated mucous substance and algae-originated mucous substance and (C) 0.001-1 pt.wt. of an oxidation enzyme such as laccase, ascorbic acid oxidase and tyrosinase and kneading the composition under ultrasonic vibration while slowly adding water to the composition.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117591

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 193/00	P D A	7415-4 J		
	P D B	7415-4 J		
C 0 9 J 193/00	J A K	7415-4 J		
// (C 0 9 D 193/00				
103: 00				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-282704	(71)出願人	000243272 本州化学工業株式会社 東京都中央区八重洲1丁目5番3号
(22)出願日	平成3年(1991)10月29日	(72)発明者	宮腰 哲雄 神奈川県相模原市相武台団地1丁目5-19-46
		(72)発明者	笠松 晴夫 和歌山県那賀郡貴志川町長山563
		(72)発明者	松永 藤尚 和歌山市関戸2丁目10-8
		(72)発明者	芦田 一仁 和歌山市宇須3丁目3-39
		(74)代理人	弁理士 牧野 逸郎

(54)【発明の名称】 コーティング組成物

(57)【要約】

【目的】 ウルシオール類似体であるカテコール誘導体を主成分とし、塗料、接着剤、防錆剤、防水剤等として有用なコーティング組成物を提供するにある。

【構成】 3-(9' z, 12' z, 15' z-オクタデカトリエニル)カテコール及び3-(9' z, 12' z-オクタデカジエニル)カテコールから選ばれる少なくとも1種のカテコール誘導体100重量部、植物性粘液質2~20重量部及び酸化酵素0.001~1重量部を含有する。

【効果】 カテコール核の3位にアルケニル基を有し、しかも、そのアルケニル基が二重結合を2~3個有し、ウルシオールに極めて類似するカテコール誘導体を主成分とするので、天然漆による塗膜に匹敵する表面硬度、耐候性、外観にすぐれる塗膜を形成する。特に、水を含む本発明によるコーティング組成物は、天然漆に極めて近接するものといえる。従つて、かかるコーティング組成物は、日用品、工業材料、美術工芸品における塗料材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3- (9' z, 12' z, 15' z-オクタデカトリエニル) カテコール及び3- (9' z, 12' z-オクタデカジエニル) カテコールから選ばれる少なくとも1種のカテコール誘導体100重量部、植物性粘液質2〜20重量部及び酸化酵素0.001〜1重量部を含有することを特徴とするコーティング組成物。

【請求項2】 植物性粘液質が可溶化デンプン質、ペクチン質、植物性ガム質、樹皮性糊料、種子粘質物又は海藻粘質物であることを特徴とする請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項3】 酸化酵素がラツカーゼ、アスコルビン酸酸化酵素又はチロシナーゼであることを特徴とする請求項1記載のコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、コーティング組成物に関し、詳しくは、ウルシオール類似体であるカテコール誘導体を主成分とし、塗料、接着剤、防錆剤、防水剤等として有用なコーティング組成物に関する。

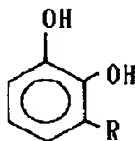
【0002】

【従来の技術】 漆工品は、世界的に知られる日本の伝統的工芸品であるが、その原料は、漆樹から僅かに分泌される漆液である。しかし、近年、その国内資源は枯渇の一途を辿り、現在では、殆どを中国や東南アジアからの輸入に依存しているので、漆液は極めて高価である。

【0003】 天然の漆液は、ウルシオール、ガム質、糖蛋白、ラツカーゼ酵素及び水からなる。

【0004】 る油中水滴型エマルジョン液である。上記ウルシオールは、一般式

【化1】



【0005】 (式中、Rは0〜3個の二重結合を有する炭素数15以上の直鎖の炭化水素基を示す。) で表わされる3位置換アルケニルカテコールの同族体混合物である。炭化水素基Rの二重結合の数は平均2個であるが、3個である化合物が約50%を占める。このような漆液の主成分をなす上記ウルシオールの合成の研究は、古くより行なわれてきているが、ウルシオール構成成分の一部を除いては、未だに成功していない。そこで、従来よりその代替品が種々提案されている。

【0006】 近年では、ウルシオール類似体として、4- (9' z, 12' z, 15' z-オクタデカトリエニル) カテコールが特開昭60-218347号公報に提案されているものの、その側鎖アルケニル基がカテコール核の4位に位置することから、良質の日本産や中国産の天然

漆におけるウルシオールと同等の性質をもたないといわれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、天然漆に匹敵する性能を有する塗料組成物として有用であるほか、接着剤、防錆剤、防水剤等としても有用である硬化性コーティング組成物を提供することを目的とする。

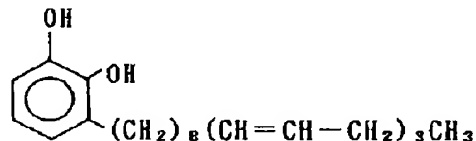
【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によるコーティング組成物は、3- (9' z, 12' z, 15' z-オクタデカトリエニル) カテコール及び3- (9' z, 12' z-オクタデカジエニル) カテコールから選ばれる少なくとも1種のカテコール誘導体100重量部、植物性粘液質2〜20重量部及び酸化酵素0.001〜1重量部を含有することを特徴とする。

【0009】 本発明において用いるカテコール誘導体のうち、3- (9' z, 12' z, 15' z

【0010】 -オクタデカトリエニル) カテコールは、下記式A

【化2】

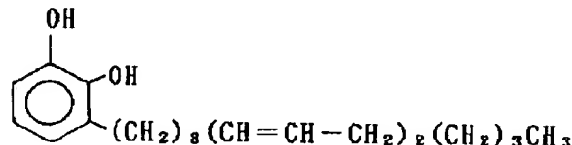


【0011】 で表わされ、また、3- (9' z, 12' z-オクタデカジエニル) カテコールは下

【0012】 記式B

【化3】

30



【0013】 で表わされる。このようなカテコール誘導体は、例えば、日本化学会第60秋季年会講演要旨集2C202 (1990年) に記載されているように、既に知られている。本発明において用いる植物粘液質としては、例えば、可溶化デンプン質、ペクチン質、植物性ガム質、樹皮性糊料、種子粘質物又は海藻粘質物等を挙げることができる。

【0014】 上記植物粘液質の具体例としては、例えば、デキストリン、果実皮等のペクチン、アラビアガム、トラガントガム、カラヤガム、サポートガム、セリアルガム、グアーガム、ローカストビーンガム、グアー種子粉、カゼイン、マルメロ種子粉、ザレツプマンナン、コンニャクマンナン、アルギン酸塩、寒天、カラギーナン、トロロアオイ粉末、トロロイモ粉末、タブ粉、シナ粉、ガンビル粉、コンニャク粉等を挙げることができる。これら植物粘液質は単独で、又は混合物として用

いられる。

【0015】これら植物粘液質は、通常、粉末として供される。本発明においては、植物粘液質は、粉末として用いてもよく、或いは水との混和物として用いてもよい。本発明においては、このような植物粘液質は、前記カテコール誘導体100重量部に対して2～20重量部、好ましくは4～14重量部の範囲で用いられ、これによつて、例えば、水を加えたとき、その含水性能が著しく高く、低粘度の取扱性のよい組成物を得ることができる。

【0016】前記カテコール誘導体100重量部に対して、植物粘液質の配合量が2重量部よりも少ないときは、均一な組成物を得ることが困難であり、他方、20重量部を越えるときは、得られる組成物が吸湿性や含水量において過度に大きくなり、その製造において層分離を起こしたり、或いは得られる組成物が乾燥硬化性において劣ることとなるほか、後述するような乾性油や溶剤との混和性にも劣ることとなる。

【0017】前記式A又はBで表わされるカテコール誘導体は、室温では粘稠な液体であつて、水には溶解せず、また、分散しない。しかし、このようなカテコール誘導体を前記植物粘液質と共に、必要に応じて、加温下に混練することによつて、外観上、均一なペースト状物として、本発明によるカテコール誘導体組成物を得ることができる。また、必要に応じて、このようなペースト状物に適量の水、乾性油、溶剤等を加えて、一層、流動性にすぐれる組成物を得ることもできる。

【0018】本発明によるコーティング組成物は、上述したように、カテコール誘導体を前記植物粘液質と共に混練し、更に、これに酸化酵素を加えて、本発明によるコーティング組成物を得ることができる。上記酸化酵素は、本発明によるコーティング組成物において、硬化触媒として作用する。このような酸化酵素としては、例えば、鉄ポルフィリン酵素であるチトクローム酸化酵素、ペルオキシダーゼや、銅酵素であるアスコルビン酸酵素、チロシナーゼ、ラツカーゼ等を挙げることができる。特に、天然漆にアセトンを加えることによつて析出する所謂アセトンパウダーを用いれば、それに含まれるラツカーゼが硬化触媒として効果的に機能するので、好ましく用いられる。

【0019】本発明によるコーティング組成物には、必要に応じて、溶剤、顔料、過酸化触媒、充填剤、光沢剤、界面活性剤等を配合し、混練して、ペースト状、液状、水分散液状、クリーム状等にすることができる。本発明によれば、上記溶剤としては、例えば、通常の合成樹脂塗料に用いられている炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エステル、ケトン、アルコール等を用いて、実質的に溶剤型のコーティング組成物を得ることもできる。

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、

本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

カテコール誘導体3-(9'z, 12'z, 15'z-オクタデカトリエニル)カテコール(A)10gにグアーガム粉末0.5gを加え、激しく混練して、黄金色を有するビチューメン様組成物を得た。次いで、このビチューメン様組成物に水2gを少量ずつ加えながら、超音波混練して、漆様ペースト様組成物を得た。この組成物にアセトンパウダー0.01gを加えて混練して、本発明によるコーティング組成物を得た。

【0021】油脂成分を除去したガラス板上に上記コーティング組成物を厚さ50μmに塗布し、温度30℃、湿度80%の密閉容器内にて乾燥させた。かくして得た塗膜の鉛筆硬度は、1日間放置後で6B、105日間後で7Hであつた。また、10日放置後の塗膜は、光沢ある漆様のものではあつた。

実施例2～9

前記カテコールA又は3-(9'z, 12'z-オクタデカジエニル)カテコール(B)、又はそれらの等量混合物10gに植物性粘質0.5gを加え、実施例1と同様にし、コーティング組成物を得た。これを実施例1と同様にガラス板上に塗布し、乾燥させて、塗膜を得た。この塗膜の105日放置後の鉛筆硬度を表1に示す。

【0022】

【表1】

実施例	カテコール誘導体	植物性粘質	組成物の性状	硬化塗膜の性状	
				色相	鉛筆硬度
2	B	グア—ガム粉末	ペ—ス ト状	黒褐色	6 H
3	A	アラビアガム粉末	ペ—ス ト状	黒褐色	7 H
4	B	アラビアガム粉末	ペ—ス ト状	黒褐色	6 H
5	A	ガンビル粉	ペ—ス ト状	茶褐色	6 H
6	B	ガンビル粉	ペ—ス ト状	茶褐色	6 H
7	A/B等量混合物	グア—ガム粉末	ペ—ス ト状	黒褐色	7 H
8	A/B等量混合物	グア—ガム粉末	ペ—ス ト状	黒褐色	7 H

【0023】比較例1

天然漆を実施例1と同様にしてガラス板に塗布し、乾燥させて塗膜を得た。105日後の塗膜の鉛筆硬度は7Hであつた。

【0024】

【発明の効果】以上のように、本発明によるコーティング組成物は、カテコール核の3位にアルケニル基を有し、しかも、そのアルケニル基が二重結合を2～3個有し、ウルシオールに極めて類似するカテコール誘導体を主成分とするので、天然漆による塗膜に匹敵する表面硬度、耐候性、外観にすぐれる塗膜を形成する。特に、水を含む本発明によるコーティング組成物は、天然漆に極めて近接するものといえる。

【0025】従つて、かかるコーティング組成物は、日用品、工業材料、美術工芸品における塗料材料として有用である。

フロントページの続き